

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

П. А. САВИНЦЕВ, М. С. ИВАНКИНА

(Представлено профессором доктором А. А. Воробьевым)

Теплота образования твердого соединения является одной из важнейших величин, характеризующих свойства кристалла. Она измеряется количеством тепла, которое выделяется при образовании данного соединения из элементов при стандартных условиях. Если при образовании соединения тепло поглощается, то теплоту образования принято считать отрицательной, при выделении тепла — положительной, теплота образования характеризует степень устойчивости соединения. Чем выше положительное значение теплоты образования (тепло выделяется), тем более устойчиво соединение при механических, термических, электрических и прочих воздействиях [1].

Теплота образования определяет во многом также и свойства твердых растворов. Под теплотой образования твердого раствора подразумевают разность теплот растворения в воде механической смеси и твердого раствора одинакового веса и состава. Теплота растворения механической смеси щелочно-галогидных солей превышает теплоту растворения соответствующего твердого раствора тех же солей. Чем больше разность этих теплот растворения, тем больше потенциальная энергия твердого раствора и слабее связь ионов в решетке. Следовательно, величина теплоты образования является мерой устойчивости твердых растворов.

Теплота образования твердых растворов рассчитывалась теоретически и определялась экспериментально многими учеными [3—15].

Значения теплот образования растворов, полученных различными исследованиями, даны в таблицах 1—3, которые содержат экспериментальные и теоретические данные, иногда значительно отличающиеся друг от друга. Расхождение теоретических значений объясняется различной степенью учета взаимодействия между частицами при расчете теплоты образования. Так, Гримм и Герцфельд [3] рассчитывают взаимодействие по формуле Борна без учета сил Ван-дер-Ваальса.

Уоллис [4] принимает модель Борна-Майера, учитывает Ван-дер-Ваальсовы силы.

Дурхгейм и Хокинс [5] учитывают смещение ионов растворителя при образовании твердого раствора замещения.

Вазастьерна [6] принимает во внимание эффект смещения ионов кристаллической решетки и вводит в рассмотрение степень местного порядка в расположении частиц. Степень порядка тем выше, чем больше разнородных ионов окружает данный ион.

Таблица 1

Теплота образования в кал/моль кристаллов хлористого натрия, содержащих примеси бромистого натрия (молекулярная концентрация 31 см^{-3} моль) и хлористого калия (молекулярная концентрация 26 см^{-3} моль.)

Процентное со- держан. NaBr в NaCl	Автор, литература						Процентное со- держание KCl в NaCl	Автор, литература	
	Файне- манн и Уоллис [12]	Уоллис [4]	Хови [7]	Уоллис [4]	Файнеманн [13]	Тобольский [14]		опыт	
								Жемчужн. и Рамбах. [8]	Баррет и Уоллис [10]
10	122	—	—	—	—	—	10	—	464
17	—	—	220	—	—	—	12	458	—
20	213	—	—	—	—	—	—	—	—
25	—	257	—	440	442	—	25	590	—
30	271	—	—	—	—	—	30	—	887
34	—	—	308	—	—	—	—	—	—
40	319	—	—	—	—	—	40	920	—
50	335	335	323	540	564	118	50	1046	1046

Таблица 2

Теплота образования в кал/моль кристаллов бромистого калия, содержащих примеси бромистого натрия (молекулярная концентрация 31 см^{-3} моль) и хлористого натрия (молекулярная концентрация 26 см^{-3} моль)

Процентное содер. хлористого калия в бромист. калии	Автор, литература							Процентное содер. бромистого натрия в хлористом калии	Автор, литература
	опыт				теория				опыт
	Жемчужный [8]	Уоллис [4]	Хови [15]	Фонтелл [9]	Уоллис [4]	Гримм и Герц- фельд [3]	Хови [15]		Жемчужный и Рамбах [8]
17	—	—	—	—	—	—	134	12	400
18	—	—	151	—	—	—	—	—	—
25	785	163	—	160	300	300	—	25	650
32	—	—	—	206	—	—	—	—	—
34	—	—	—	—	—	—	201	—	—
35	—	—	210	—	—	—	—	—	—
50	820	232	229	232	450	400	219	50	712

Такие предпосылки делает Хови [7]. При расчете теплоты образования системы хлористый натрий — бромистый натрий он получил плавную кривую, связывающую степень порядка с составом сплава. На этой кри-

Таблица 3

Теплота образования в кал/моль кристаллов бромистого натрия, содержащих примеси хлористого натрия (молекул. концентрация 7 см^{-3} моль) и бромистого калия (молекул. концентрация 22 см^{-3} моль)

Процентное содерж. хлорист. натрия в бром. натрии.	Автор, литература					Процентное содерж. бромистого калия в бромист. натрии	Автор, литература			
	опыт	теория					опыт	теория		
		Файнеманн [12]	Уоллис [4]	Хови [7]	Файнеманн [13]			Тобольский [14]	Жемчужный и Рамбах [8]	Гримм и Герц- фельд [3]
10	136	—	—	—	—	12	480	—	—	—
17	—	—	201	—	—					
20	220	—	—	406	—					
25	—	350	—	—	—	25	705	—	—	—
30	291	—	—	—	—					
34	—	—	299	—	—					
40	323	—	—	—	—					
50	335	540	323	565	118	50	712	810	480	1660

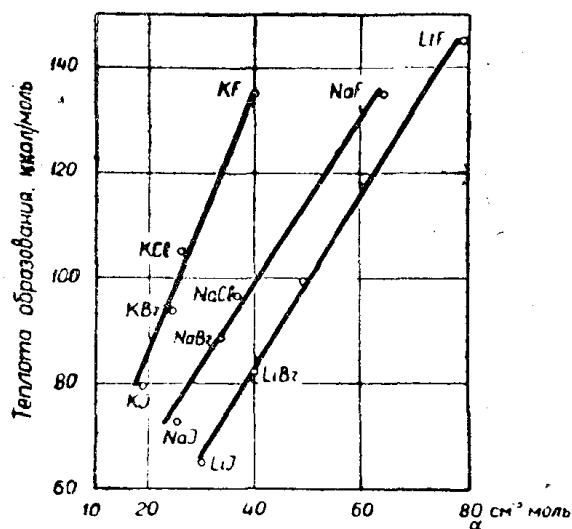
вой максимальная степень порядка соответствует эквимольному раствору.

Различие экспериментальных значений объясняется неодинаковой методикой проведения опытов у разных исследователей. С. Жемчужный и Ф. Рамбах [8] в целях определения теплоты образования использовали однососудный калориметрический метод. Насколько нам известно, впервые двухсосудный калориметрический метод был применен Фонтеллом [9].

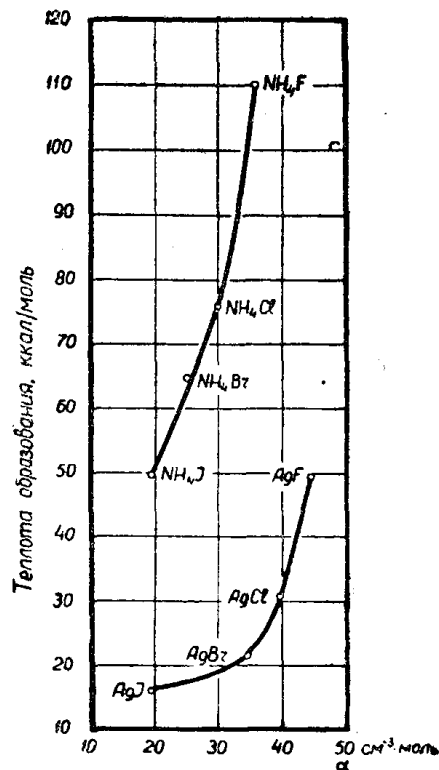
Баррет и Уоллис [10] обратили внимание на то, что результаты опытов по определению теплоты образования зависят от условий хранения образцов. В их опытах образцы с целью предохранения от влияния влаги помещались при высокой температуре в ампулу с гелием. Влияние влаги на другие свойства щелочно-галогидных кристаллов было обнаружено в работах [11].

Теплота образования твердых соединений является величиной, характеризующей взаимодействие частиц решетки, следовательно она связана с энергией последней. Одним из нас [2] показана зависимость энергии кристаллической решетки от молекулярной концентрации. Молекулярная концентрация нетрудно определяется на опыте и является характеристикой реального кристалла. Это дает нам право искать связь теплоты образования с молекулярной концентрацией.

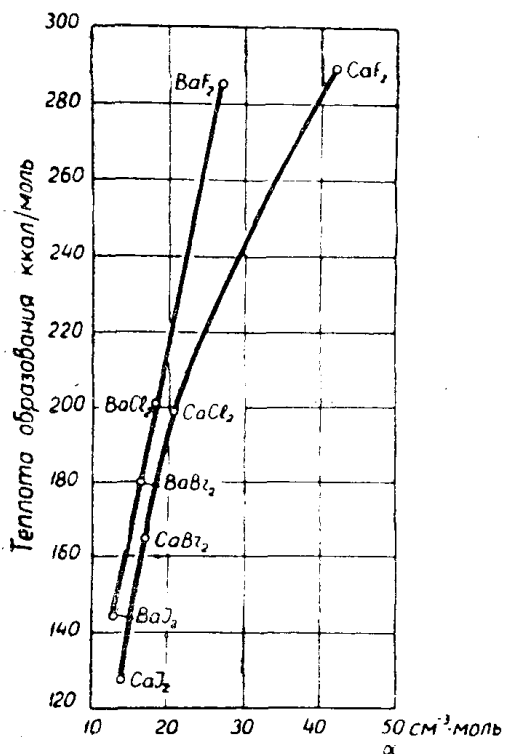
Из фиг. 1—4 видно, что теплота образования растет с увеличением молекулярной концентрации. Особенно простая связь теплоты образования и молекулярной концентрации имеет место в случае щелочно-галогидных кристаллов. Видимо, в этом случае можно говорить о наличии линейной зависимости теплоты образования от молекулярной концентрации. Необходимо подчеркнуть, что коэффициенты, связывающие теплоту образования с молекулярной концентрацией, изменяются при переходе от соединений одного металла к соединениям другого металла.



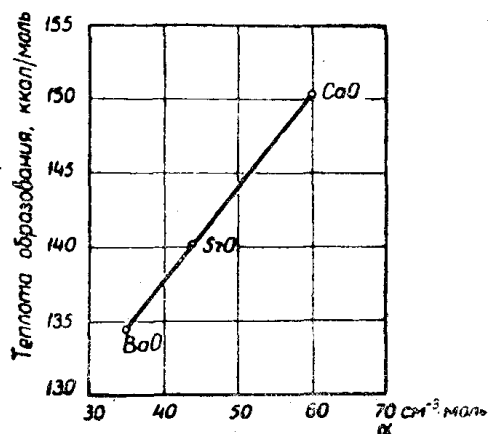
Фиг. 1. Связь теплоты образования щелочно-галогидных кристаллов с молекулярной концентрацией



Фиг. 2. Связь теплоты образования галогидных соединений аммония и серебра с молекулярной концентрацией



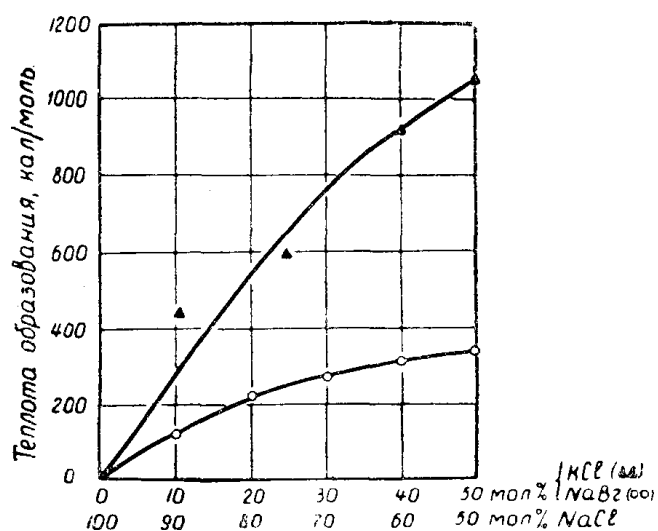
Фиг. 3. Связь теплоты образования соединений кальция и бария с молекулярной концентрацией



Фиг. 4. Связь теплоты образования окислов элементов II группы таблицы Д. И. Менделеева с молекулярной концентрацией

Перейдем к сопоставлению результатов, занесенных в таблицы 1—3. Каждая из этих таблиц показывает значение теплоты образования кристалла-растворителя при введении в него различных примесей. Можно полагать, что при неизменном растворителе значение теплоты образования будет определяться молекулярной концентрацией вещества, являющегося примесью. Это предположение проверим, используя величины молекулярных концентраций различных примесей при анализе результатов, занесенных в табл. 1—3.

На фиг. 5, полученной на основании данных табл. 1, мы сопоставляем значения теплоты образования кристаллов хлористого натрия, содержащих примеси бромистого натрия и хлористого калия.



Фиг. 5. Теплота образования твердых растворов бромистого натрия в хлористом натрии и хлористого калия в хлористом натрии

Для сравнения взяты результаты, полученные Файнеманом и Уоллисом [12] для системы хлористый натрий — бромистый натрий, Жемчужным и Рамбахом [8] для системы хлористый натрий — хлористый калий.

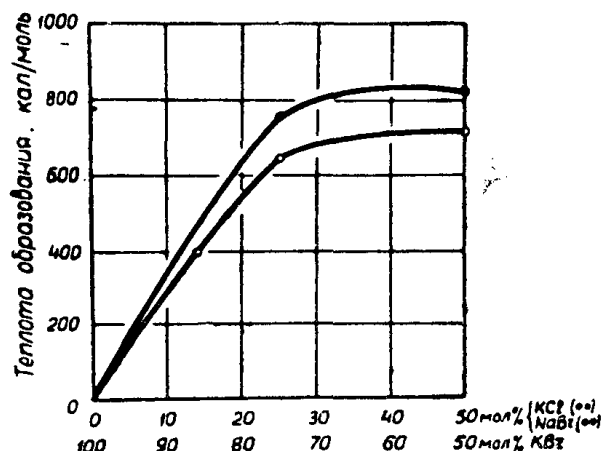
На фиг. 5 видно, что кривая, характеризующая влияние примеси хлористого калия в хлористом натрии с молекулярной концентрацией, равной 26, идет выше кривой, характеризующей влияние примеси бромистого натрия в хлористом натрии со значением молекулярной концентрации, равной 31.

На фиг. 6, полученной на основании данных, занесенных в табл. 2, сравнивается влияние примесей хлористого калия (молекулярная концентрация равна 26) и бромистого натрия (молекулярная концентрация равна 31), введенных в кристалл бромистого калия. Сопоставление делается на основании данных, полученных по одной методике, т. е. по работам Жемчужного и Рамбаха. Из фиг. 6 видно, что большее влияние на изменение теплоты образования оказывает примесь с меньшим значением молекулярной концентрации.

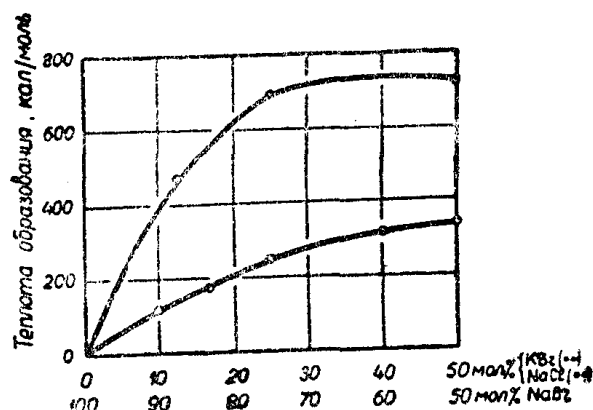
Сопоставление влияния примесей хлористого натрия и бромистого калия на теплоту образования кристаллов бромистого натрия показано на фиг. 7, которая получена на основании сравнения данных (табл. 3) Файнемана и Уоллиса [12] для системы бромистый натрий — хлористый натрий (молекулярная концентрация равна 37) с данными С. Жемчуж-

ного и. Ф. Рамбаха [8] для системы бромистый натрий — хлористый калий (молекулярная концентрация равна 22).

На фиг. 7 видно, что большее влияние на изменение теплоты образования оказывает примесь с меньшим значением молекулярной концентрации.



Фиг. 6. Теплота образования твердых растворов бромистого натрия в бромистом калии и хлористого калия в бромистом натрии



Фиг. 7. Теплота образования твердых растворов хлористого натрия в бромистом натрии и бромистого калия в бромистом натрии

Закключение

Несмотря на значительное расхождение в численных результатах теплот образования твердых растворов, полученных различными авторами, удалось выявить зависимость теплоты образования от молекулярной концентрации вещества, являющегося примесью. Показано, что теплота образования твердых растворов будет больше при введении тех примесей, у которых значение молекулярной концентрации меньше. На основании этой зависимости можно сделать вывод о влиянии молекулярной концентрации на устойчивость твердого раствора. Чем выше молекулярная концентрация, тем более устойчив данный твердый раствор, и наоборот. Это находится в согласии с теми фактами [2], что с увеличением молекулярной концентрации возрастает электрическая и механическая прочность кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев А. А. Изв. Томского политехн. ин-та. 91, 173, 1956.
 2. Савинцев П. А. Изв. Томского политехн. ин-та. 91, 199, 1956.
 3. Grimm, H., Herzfeld K. Zs. f. Phys., 16, 77, 1923.
 4. Wallace, W. E. Journ. Chem. Phys. 17, 11, 1949.
 5. Durham, T., Hawkins, J. Journ. Chem. Phys. 19, 149, 1951.
 6. Wasastjerna, J. A. Soc. Scient. Fenn. Comment. Phys—Math, 15, 3, 1949, 15, 12, 1950.
 7. Hovi, V. Arkiv fur Pusik, 5, 1—2, 1952.
 8. Жемчужный С. и Рамбах Ф. Изв. СПб. П. И. 12, 349, 1909.
 9. Fontell, N. Scient. Fenn. Comment. Phys—Mathem. 10, 6, 1940.
 10. Barret B. T., Wallace W. E. J. Amer. Chem. Soc. 76, 2, 1954.
 11. Попов М. М., Гкуратов С. М. и Стрельцова М. М. 10, в. 23—24, 1940.
 12. Fineman M. A., Wallace, W. E. J. Amer. Chem. Soc. 70, 12, 1948.
 13. Fineman, M. A. J. Chem. Phys, 18, 5, 1950.
 14. Tobolsky, A. Journ. Chem. Phys. 10, 3, 187, 1942.
 15. Hovi, V. Soc., Scient. Fenn. Comment. Phys—Mathem. 15, 12, 1950.
-